

研究種目：基盤研究 (C)  
 研究期間：2006～2008  
 課題番号：18550181  
 研究課題名 (和文) パルス電流を用いた電気化学的手法による酸化亜鉛のシリコン直上成長と太陽電池応用  
 研究課題名 (英文) ZnO films grown by electrochemical method with pulsed current on Si substrate for solar cell applications.  
 研究代表者  
 芦田 淳 (ASHIDA ATSUSHI)  
 大阪府立大学・大学院工学研究科・准教授  
 研究者番号：60231908

研究成果の概要： 本研究では、まず金属基板上で電気化学堆積法による酸化亜鉛薄膜の成長条件を詳細に検討した。また電気伝導特性評価のため、極薄の酸化亜鉛上に成長させた。供給する電流をパルス化することで伝導特性が変化した。この原因として溶液中での再溶解による欠陥生成の抑制が考えられる。これらの結果を基に成長条件を検討し、(100)および(111)Si基板上に多結晶酸化亜鉛薄膜を得ることに成功した。

## 交付額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2006年度	1,900,000	0	1,900,000
2007年度	1,000,000	300,000	1,300,000
2008年度	800,000	240,000	1,040,000
年度			
年度			
総計	3,700,000	540,000	4,240,000

研究分野：化学

科研費の分科・細目：材料科学・無機工業材料

キーワード：結晶・多結晶材料

## 1. 研究開始当初の背景

低温で大面積に安価に製膜可能な電気化学堆積法は、大面積デバイスに対して極めて有望である。しかしながら気相法に比べて成長メカニズムなどに未解明な点が多く、半導体産業においては実用に至っていない。電気化学堆積法で高品位半導体薄膜を作製する技術の確立は、大面積デバイス製造プロセスに大きく貢献するものと期待される。特にエピタキシャル成長技術は半導体デバイスにおける必須要素技術であり、これを電気化学的製膜法で実現することは重要である。また Si テクノロジーとの融合を測ることは、Si

系太陽電池などの既存の産業技術への大きな貢献となる。

## 2. 研究の目的

本研究では硝酸亜鉛水溶液を用いた電気化学堆積法による酸化亜鉛薄膜作製を、より実用貢献可能な技術とするため、エピタキシャル成長を実現する。そのためにまず反応のドライビングフォースである電子供給の方法に着目し、高品位結晶を得るためにそれを最適化する。特に電解電流のパルス化に注力する。電解電流密度や溶液濃度などの製膜パラメータと得られる結晶粒形態などの相

関から成長メカニズムを考察し、その知見を基に単結晶基板を用いたエピタキシャル成長技術の確立を目指す。さらに以上の検討を基に、Siテクノロジーとの融合をめざす。

### 3. 研究の方法

硝酸亜鉛六水和物（高純度化学製、3N）の水溶液を電解液とし、対抗極に金属亜鉛（ニラコ製、3N）、参照電極にAg/AgClを用いた3極電解システムを用いた。電解電圧／電流源ならびに通電量計測には、北斗電工製ポテンシオ／ガルバノスタットとクーロンメーターを用いた。また電解電流はファンクションジェネレータ（NF回路ブロック設計製）によりガルバノスタットを外部制御してパルス化した。

製膜に用いた基板は、(1)ガラス上の極薄酸化亜鉛薄膜、(2)スパッタ方によりガラス上に堆積させた金薄膜、(3)c面サファイア上に高周波スパッタ法によりエピタキシャル成長させた(111)プラチナ薄膜、(4)(100)および(111)シリコン単結晶、の4種類を用いた。

得られた薄膜の表面形態や結晶粒の形状は走査型電子顕微鏡（SEM）により観察した。また一部原子間力顕微鏡を用いた。結晶学的評価にはX線回折法により評価した。特に面内および面外の方角揺らぎや対称性に着目し、詳細な検討を行った。

### 4. 研究成果

#### (1) 化学堆積法により作製した酸化亜鉛薄膜上のZnO結晶成長

電気化学堆積法には導電性基板が必須であるが、金属などの基板を用いた場合には、成長した薄膜部分の電気伝導特性評価が極

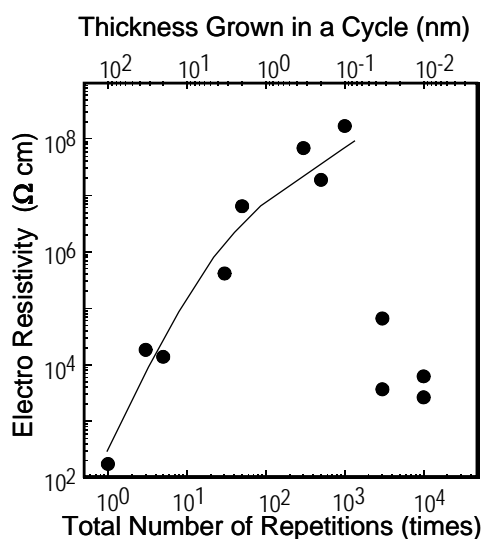


図1. パルス回数と電気抵抗率の関係。パルス回数は再溶解の頻度に、電気抵抗率は結晶の完全性（欠陥の少なさ）に対応する。

めて困難である。そこで本研究では、別途ガラス基板上に作製した極薄の酸化亜鉛を成長基板として用いた。成長速度を制御する目的から一定電流法により製膜した。単位面積当たりの電解電流、すなわち製膜速度を変化させて酸化亜鉛薄膜を作製したところ、総通電量は一定であるにもかかわらず電解電流密度が小さいほど得られた酸化亜鉛の膜厚が小さかった。これは電流が小さいと成長速度が小さく成長時間が長くなるため、成長中の酸化亜鉛薄膜が溶液に再溶解しているためと考えられる。また得られた薄膜の電気抵抗率は、膜厚の減少分（理想膜厚-実測膜厚）と良い相関を示した。酸化亜鉛の電気抵抗率は酸素欠損などの欠陥料に支配される。従って小さい電流密度、すなわち低い成長速度で成長させた場合には再溶解がより多く生じ、その際に欠陥生成のきっかけとなるような不安定吸着イオンなどが優先的に溶解したため、より完全性の高い結晶が成長し、結果高抵抗率になったものと考えられる。

この再溶解を人為的により多く導入するために、電解電流をパルス化することで成長休止時間（溶解のみが生じる時間）を導入して製膜を行った。図1は1Cの電荷を流す際の分割回数（総パルス数）と得られた酸化亜鉛の抵抗率の関係である。パルス数を増大すると、すなわち再溶解の機会を高頻度に与えると、電気抵抗率が急激に増大する。これは人為的な再溶解過程によって欠陥が減少しているためと考えられる。またある値以上にパルス数を増やすと、一気に抵抗率が減少（欠陥量が增大）する。この境界域のパルス1周期当たりの成長膜厚は、ほぼ酸化亜鉛の1分子層厚さに相当する。

以上のように、電気化学特有の再溶解過程が欠陥抑制に有効であることを見出し、またそれを人為的に制御して高品位薄膜を作製した例は他には無く、本研究の独自の成果である。

#### (2) Au基板上の酸化亜鉛結晶成長

一般的な多結晶金属基板として金を用い、酸化亜鉛の成長を行った。金はDCスパッタリング法によりガラス基板上におよそ100nm堆積させた。電気化学堆積法によるZnOの成膜では、成長溶液のイオン濃度、並びに電解電流密度を変化させて粒形態の制御を試みた。亜鉛イオン濃度0.12mol/Lまでは、溶液濃度を高くするに従い得られた酸化亜鉛の結晶粒径が増大した。また0.12mol/L以上では粒径は溶液濃度には依存せずほぼ一定であった。一方、電解電流密度が90 $\mu$ A/cm<sup>2</sup>以上では、約1 $\mu$ m径の六角板状結晶が得られた。またおよそ20-70 $\mu$ A/cm<sup>2</sup>では、最大6 $\mu$ m径の鋭い直線上のエッジからなる六角形の結晶粒を得た。さらに電解電流密度を減少させた場合には、多くのサブグレインからなる

半球状に近い結晶粒形態となった。以上から、電解液中の亜鉛イオン濃度と電解電流密度によって、結晶粒の大きさや形態を変化させることを明らかにした。

### (3) (111)Pt 基板上の酸化亜鉛結晶成長

電気化学成長法によるエピタキシャル成長の実現を図るため、(111)Pt を基板として酸化亜鉛を作製した。先の Au 基板における知見を基に成長条件を設定した。その結果、 $25\text{--}100\ \mu\text{A}/\text{cm}^2$  の電解電流領域でエピタキシャル成長に成功した。図 2 に  $40\ \mu\text{A}/\text{cm}^2$  で作製した酸化亜鉛の SEM 像と XRD の  $\Phi$  スキャンの結果の一例を示す。正六角形の粒が成長し、また下地である Pt の面内方位と酸化亜鉛の面内方位が一致していることがわかる。さらに  $100\ \mu\text{A}/\text{cm}^2$  の場合には粒が隙間なく成長し、SEM では表面の凹凸がほとんど見られないような連続膜を得た。

このような電気化学的堆積法によるエピタキシャル成長は報告例が少なく、特に酸化亜鉛に関しては本研究による報告が第一報

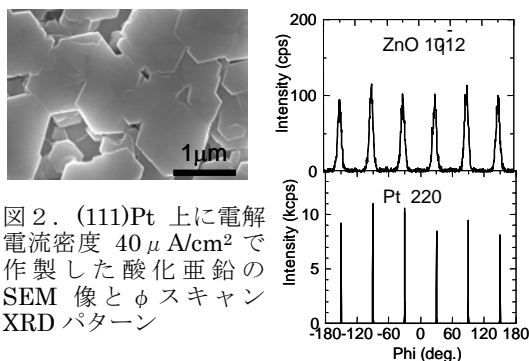


図 2. (111)Pt 上に電解電流密度  $40\ \mu\text{A}/\text{cm}^2$  で作製した酸化亜鉛の SEM 像と  $\phi$  スキャン XRD パターン

である。

### (4) Si 基板上の酸化亜鉛結晶成長

応用上重要な Si 上の電気化学酸化亜鉛成長を試みた。(100)および(111)の両方の結晶面上に多結晶酸化亜鉛が成長した。(111)上ではエピタキシャル成長を期待したが、実現には至らなかった。その原因として、Si の酸化膜が残留していることが考えられる。Si 基板は製膜前にフッ酸等により酸化膜除去を行っている。しかしながら電解溶液が硝酸系であるため、基板を浸漬した後に酸化膜が生成している可能性がある。この点については、基板の浸漬と製膜開始（電流供給開始）のタイミングの最適化、ならびに成長初期に基板全面を結晶粒で被ってしまうための初期電流の最適化などによって克服できる可能性があり、今後の課題である。

### 5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

〔雑誌論文〕(計 2 件)

1. A. Ashida, A. Fujita, Y. Shim, K. Wakita and A. Nakahira,

“ZnO Thin Films Epitaxially Grown by Electrochemical Deposition Method with Constant Current”,  
Thin Solid Films, 517, 1461–1464, 2008,  
査読有り

2. A. Fujita, A. Ashida and A. Nakahira  
“ZnO Thin Films Prepared by the Electrochemical Method with Various Electrolytic Current”

Transactions of the Materials Research Society of Japan, 33, 1301–1304, 2008,  
査読有り

〔学会発表〕(計 14 件)

1. N. Nouzu, A. Ashida, T. Yoshimura and N. Fujimura,

“Control of cathodic potential for deposition of ZnO by constant current electrochemical method”,  
6th International Symposium on Transparent Oxide Thin Films for Electronics and Optics, 15 April 2009, Tokyo, Japan.

2. 能津直哉、先山晴香、芦田 淳、吉村 武、藤村紀文、

「電気化学堆積法による ZnO 結晶粒の形態制御」  
第 56 回応用物理学関係連合講演会、  
2009 年 4 月 2 日、茨城県つくば市

3. 先山晴香、吉村 武、芦田 淳、藤村紀文

「電気化学堆積法による CNT 上 ZnO ナノ結晶の作製」  
2009 年 4 月 2 日、茨城県つくば市

4. 先山晴香、吉村 武、芦田 淳、藤村紀文

「CNT を用いた ZnO ナノ結晶の電気化学的成長」  
日本セラミックス協会 2009 年年会  
2009 年 3 月 16 日、千葉県野田市

5. 先山 晴香、能津 直哉、芦田 淳、益子 慶一郎、吉村 武、藤村 紀文

「電気化学的堆積法による Pt(111)/sapphire(0001)上 ZnO エピタキシャル薄膜の結晶形態制御」  
第 67 回応用物理学学会学術講演会  
2008 年 9 月 4 日、愛知県春日井市

6. 芦田 淳、藤田章雄、先山晴香、吉村 武、

藤村 紀文、中平 敦  
「電気化学的堆積法による多結晶 Au 基板上  
ZnO 薄膜の結晶形態制御」  
第 67 回応用物理学会学術講演会  
2008 年 9 月 4 日、愛知県春日井市

7. A. Ashida, A. Fujita, Y. Shim, K. Wakita  
and A. Nakahira,  
“ZnO Thin Films Grown by Electrochemical  
Deposition Method with Constant  
Current”,  
2nd International Symposium on the  
Manipulation of Advanced Smart Materials,  
28 May 2008, Awaji, Hyogo, Japan.

8. 芦田 淳、藤田章雄、則政弘太郎、門田  
太郎、中平 敦  
「電気化学的手法による酸化亜鉛製膜にお  
ける紫外線照射効果」  
日本セラミックス協会 2008 年年会  
2008 年 3 月 20 日、新潟県長岡市

9. A. Fujita, A. Ashida and A. Nakahira  
“ZnO Thin Films Prepared by the  
Electrochemical Method with Various  
Electrolytic Current”  
18th Symposia of Material Research Society  
of Japan  
8 Dec, 2007, Tokyo, Japan.

10. A. Ashida, A. Fujita, K. Norimasa, Y.  
Shim, K. Wakita and A. Nakahira,  
“Epitaxial Growth of ZnO Thin Films by  
Electrochemical Deposition Method”,  
the 15th International Conference on  
Crystal Growth in conjunction with  
the 13th Conference on Vapor Growth and  
Epitaxy and the US Biennial Workshop on  
Organometallic Vapor Phase Epitaxy,  
13 August 2007, Salt Lake City, USA.

11. A. Ashida, T. Okuma and T. Nagata,  
“ZnO Thin Films Prepared by  
Electrochemical Deposition Method with  
Pulsed Electrolytic Current”,  
2007 International Symposium on Organic  
and Inorganic Electronic Materials and  
Related Nanotechnologies,  
20 June 2007, Nagano, Japan.

12. 藤田章雄、芦田 淳、中平 敦  
「電気化学的堆積法による ZnO 薄膜の成長速  
度依存性」  
第 36 回結晶成長国内会議  
2006 年 11 月 1 日、大阪府吹田市

13. 藤田章雄、芦田 淳、中平 敦

「電気化学的手法による(111)Pt/c-  
sapphire および(111)Si 上 ZnO 薄膜の作製」  
第 66 回応用物理学会学術講演会  
2006 年 8 月 29 日、滋賀県草津市

14. 藤田章雄、芦田 淳、沈 用球、脇田和  
樹、中平 敦  
「電気化学的堆積法による単結晶基板上へ  
の高品位 ZnO 薄膜成長」  
日本セラミックス協会関西支部 第 1 回関  
西支部学術講演会  
2006 年 7 月 20 日、京都府宇治市

[その他]  
大阪府立大学教員活動情報  
<http://gweb.acs.osakafu-u.ac.jp:7780/kyoinkensaku/>

## 6. 研究組織

(1) 研究代表者  
芦田 淳 (ASHIDA ATSUSHI)  
大阪府立大学・大学院工学研究科・准教授  
研究者番号：60231908

(2) 研究分担者  
脇田 和樹 (WAKITA KAZUKI)  
千葉工業大学・工学部・教授  
研究者番号：80201151

沈 用球 (SHIM YONG-GU)  
大阪府立大学・大学院工学研究科・助教  
研究者番号：20336803

池永 明 (IKENAGA AKIRA)  
大阪府立大学・大学院工学研究科・准教授  
研究者番号：60128759